This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

11 Veröffentlichungsnummer:

0 354 316

A1

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(1) Anmeldenummer: 89110336.8 1. 181

33.

(1) Int. Cl.4: C10G 25/05 , C07C 7/13

- 2 Anmeldetag: 08.06.89
- Priorität: 23.07.88 DE 3825169
- (4) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 14.02.90 Patentblatt 90/07
- Benannte Vertragsstaaten:
 AT BE DE ES FR GB IT NL SE

- Anmelder: HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT
 Patentabtellung / PB 15 Postfach 13 20
 D-4370 Mari 1(DE)
- © Erfinder: Wildt, Thomas, Dr.
 Wüstenhöferstrasse 154
 D-4300 Essen 1(DE)
 Erfinder: Nierlich, Franz, Dr.
 Vikariestrasse 16

D-4370 Marl(DE)

Erfinder: Droste, Wilhelm, Dr. 48, 100 3105bA Pommernstrasse 4 a 356 A 36 across

D-4370 Mart(DE) - Date bitterolythanuO bnu

Erfinder: Neumeister, Joachim, Dr. Villa ris Bitterfelder Strasse 4 1986 2 1 2000

Erfinder: Scholz, Bernhard, Dr.

Kerkenkamp 4 as as as as as as as as

D-4370 Mari-Polsüm (DE) A Paris of the second of the secon

- (S) Verfahren zur Feinentschwefelung von Kohlenwasserstoffen.
- Bisher werden Schwefelverbindungen aus Kohlenwasserstoffen durch Adsorption an Aktivkohle, Silikaten und Zeolithen entfernt. Auch die Verwendung eines Zink- und Mangan-haltigen Zeolithen ist bekannt. Alle bisherigen Verfahren eignen sich aber nicht zur Entfernung von Schwefelspuren aus Kohlenwasserstoffen. Das neue Verfahren soll somit eine Feinentschwefelung von Kohlenwasserstoffen ermöglichen.

Die Feinentschwefelung von Kohlenwasserstoffen wird durch Adsorption der Schwefelverbindungen an Zeolithen, die Kupfer. Silber oder Zink oder deren Mischungen enthalten, erreicht.

Feinentschwefelung von Kohlenwasserstoffen.

EP 0 354 316 A1

· - 1.....

33.63 G

Xerox Copy Centre

体的12 4000 万

٠,,,

15

25 301

35

40

Verfahren zur Feinentschwef lung von Kohlenwasserstöffen *

Die Erfindung betrifft ein Verfahren szur Feinentschwefelung von Kohlenwasserstoffen, die Sulfide, ಾ Disulfide, Trisulfide oder Tetrasulfide oder deren Mischungen enthalten. ಅಗತಿಗಳು ಚಿತ್ರಗಳ ಪಡೆದ ಮುಂಚಿತ

promise of the property

पुणकार कराति है और अंदर पास करते हैं है और स्वाहत है है है है । รูโปประชาสัง พลาบาลการเกียว หลับ ปายเลย 35 สราคภาพข

indicae Territ design 🗸 de ling e number et 💢 🔾

as a report to the return

Schwefelverbindungen sind allgemein bekannt als Katalysatorgifte, besonders für Katalysatoren, die Übergangsmetalle der Gruppe 8 enthalten. Aufgrund ihres oft unangenehmen Geruches sind sie darüber 😅 5 😉 hinaus z. B. in Propan und Butanen unerwünscht, die zunehmend Verwendung im Aerosölbereich finden. Selbst Schwefelgehalte, die weit unter 0,1 ppm liegen, können hier noch als sehr störend empfunden werden. milen in this girls of partitions as it is infollow, by a mass more informable

Insbesondere die Entfernung von Di-, Tri: und höheren Oligosulfiden ist deshalb wichtig, da viele petrochemisch gewonnene Kohlenwasserstoffe, bedingt durch ihre Vorreinigung, z. B. nach dem Merox-Verfahren gemäß EP-A 0 235 462 diese Verbindungen enthalten ausmand ihre die ein mehr mit ausmand ihre die ein mehr mit die e

Es ist bekannt, Sulfide und Disulfide durch Adsorption zu entfernen Häufig untersuchte Adsorptionsmittel sind z. B. Aktivkohle, Zeolithe und poröse Silikate, di dozusta standa na a feculi una kwa un tori.

N: Gryazev et al. beschreiben die Adsorption von Suldifen und Disulfiden aus Lösungen an Zeolithen, Silikagel und Aluminosilikaten (Khim: Seraorg. Soedin., Soderzh. Neft. Nefteprod., 9 (1972), 415 - 420). S. Tanada und K. Boki untersuchten ebenfalls die Entfernung von Schwefelverbindungen an Zeolithen und Silikaten, darüber hinaus aber noch Aktivkohle für die Adsorption von Dimethylsulfid (Tokushima Bunri awa **Daigaku Kenkyu:Kiiyo, 15 (1976),-33.≟ 38)**,#Jamana inpulaydha inamadal itar ustay∧ (maigi inpili balli)

TE de 18. I. PhiMuklenov et al. entferntent:Dimethylsulfid und Dimethyldisulfid neber/weiteren Verbindungen durch Adsorption an Aktivkohle aus Abgasen (Bum. Prom.-st. 7 (1978):27%-28)) The notice of the first and a confidence of the c

1 20 1 1 Gemäß N.: A. Sankhintet al., Burn. Prom-st. 11 (1979); 27 - 28 vist es ébenfalls bekannt, Dimethylsulfid und Dimethyldisulfid heben weiteren Schwefelverbindungen, die bei der Herstellung von Sulfaten anfallen. ຳສາ " Dan Aktivkohleizu adsorbieren, ຊາດໃຈໃຈພຽບຂອງຄວາມຕົວຂາວໃນກັນການວ່າເປັນ ຂວາມກົວໄດ້ ເສດປະເທດ ໝາຍ ຂໍ ລະວັນ

Auch Te Stletaka und M. Munemori beschreiben die Adsorption von Sulfiden, und zwar von Dimethylsul-ान पेने fld und Diethylsulfid, an Aktivkohle (Akushū'no Kenkŷh 18, 72 (1987), रेवर के विकास स्टाइन अपने

Aus Shcherbina et al., Obshch. Prikl. Khim., No. 5 (1972), 113 - 114, ist die Adsorption von Schwefelverbindungen an Natrium-Zeollthen vom X-Typ und aus Mikhal'skaya et al. Khim. Khim. Tekhnol. 9 (1975), 64- 66, an Natrium-Zeolithen vom Y-Typ bekannt. Mit Hilfe von Natrium-Zeolithen vom X-Typ lassen sich Disulfide ebenso wie Mercaptane aus Kohlenwasserstoffen entfernen, während dies bei Sulfiden nur unvollständig geschehen soll. (WHIV = Mange Et westes ver

JP-OS 59/160 584 beschreibt die Adsorption von Disulfiden und Sulfiden neben H₂S, COS und Mercaptanen an schwermetallhaltiger Aktivkohle.

Im weiteren ist es aus DD-PS 241 196 und DD-PS 241 197 bekannt, Schwefelwasserstoff und organische Schwefelverbindungen aus Kohlendioxidhaltigen Gasgemischen durch Adsorption an Zink- und mangan-Zeolithen des X-Typs zu entfernen.

ngan-Zeolithen des X-Typs zu entfernen. Hierbei betrifft DD-PS 241 196 ein Verfahren zur Verhinderung der Kohlenoxisulfidbildung in Entschwefelungsprozessen und DD-PS 241 197 in sorptiven Tremprozessen

Ziel dieser Verfahren ist es u. a., den Schwefelverlust infolge Kohlenoxisulfid-Bildung für die nachge-

schaltete Elementarschwefelgewinnung zu senken.

Beide Verfahren können nur in dem sehr eingeschränkten Temperaturbereich von 10 bis 50 °C

geübt werden.

Gemäß DD-PS 241 197 ist eine thermische Regenerierung der mit Schwefelverbindungen beladenen Zeolithe möglich.

Alle bisher für die Adsorption von Sulfiden und Disulfiden beschriebenen Verfahren eignen sich nicht für die Feinentschwefelung von Kohlenwasserstoffen.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein verfahren zur Feinentschwefelung von Kohlenwasserstoffen, die Sulfide, Disulfide, Trisulfide, Tetrasulfide und weitere Polysulfide enthalten, zu entwickeln.

Überraschenderweise konnten bei Kohlenwasserstoffen mit einem sehr niedrigen Ausgangsschwefelgehalt durch Adsorption der Schwefelverbindungen an Kupfer-, Silber- und Zink-haltigen Zeolithen Entschwefelungsgrade von weit über 90 % erzielt werden. Es gelingt sogar mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens, Kohlenwasserstoffe bei einem entspr chenden Ausgangsschwefelgehalt bis auf einen Resigehalt von unter 5 ppb S zu ntschwefeln.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Feinentschwefelung von Kohlenwasserstoffen, die Sulfide, Disulfide, Trisulfide oder Tetrasulfide oder deren Mischungen enthalten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man diese Kohlenwasserstoffe mit Zeolithen, die Kupfer, Silber oder Zink oder deren Mischungen enthalten, in Kontakt bringt.

51 9 K4 316 FT

Unter Feinentschwefelung ist hierbei die Entschwefelung von Kohlenwasserstoffen zu verstehen, die weniger als 20 Gew.-ppm Schwefel, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-ppm Schwefel, enthalten.

Vorzugsweise enthalten die zu feinentschwefelnden Kohlenwasserstoffe 1 bis 20 Kohlenstoffatome.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl in der Gasphase als auch in der Flüssigphase sowie kontinuierlich oder diskontinuierlich ausgeübt werden.

Tie erfindungsgemäß verwendeten Zeolithe können z. B. in der Weise hergestellt werden, daß man die austauschbaren Kationen von Zeolithen-ganz, oder teilweise gegen kationen der Metalle Kupfer und/oder Şilber und/oder Zink austauscht. Ein diesen lonenaustausch können z. B. Zeolithe der Typen A, X od r Y eingesetzt werden, Austauschbare Kationen sind beispielsweise Alkali- und/oder Ammoniumkationen.

10 notes Vorzugsweise beträgt der Gehalt des erfindungsgemäß verwendeten Zeolithen an Kupfer, Silber oder same in Zink jeweils mindestens: 2:Gew:-%an 54 cange in our figure in the mails of the ស្∌៖ ។ ដែល

Der Ionenaustausch kann kontinuierlich, z. B. in einer mit Zeolith gefüllten Kolonne erfolgen, die von einer wäßrigen oder organischen Lösung von Kupfer- und/oder Silber- und/oder Zinksalzen und/oder INEN POR E TOTAL i_{ktoreja} "Komplexen durchströmti,wird" osal notoo aarbeal jellotakssas sos seks s

Ein diskontinuierlicher Ionenaustausch kann z. Birdurch Zugabe des Zeolithen in diese Lösung erfolgen, പപ്പാരം die anschließend geschütteltowird. hab au noth, pabA dinab de dashii bas പട്ടി വിവാദന

Vorzugsweise findet der Ionenaustausch bei pH-Werten von 5 bis 12 statt, was unter anderem von der nach Stabilität des ausgewählten Zeolithen abhängt. Für den Austauschprozeß günstige Temperaturen liegen zwischen 20 und 80. Gridje Austauschzeiten varijeren zwischen einigen Minuten bis zurmehreren Stunden.

ور ورود من المنظور على المنظور المنظور على المنظور ال zwischen 0.1 und 10 mol pro Litera und beverzugte Korngrößen der Zeolithe zwischen 0.01 und 5 mm.

Lik

建

· ANGEL

THE STATE OF

cr. 35, 43

1215

·. 法包付到。

沙达朗

:湖分南

3:5

Nach erfolgtem Austausch können schwach adsorbierte Kupfer- und/oder Silber- und/oder Zinksalze und/oder -Komplexe durch Extraktion mit einem geeigneten Lösungsmittel, wie z. B. Wasser oder einem Alkohol, vom Zeolithen entfernt-werdenger) in dakumonflugivät nesenda aus inflorer if da nord u.

Der ausgetauschte Zeolith wird bei past00 bis 200.mC getrocknet und anschließend bei ca 200 bis 600 🔑 🖼 C thermisch nachbehandelt. Der fartige Kupfer- und/eder Silber- und/oder Zink-haltige Zeolithcist sowohl für die kontinuierliche als auch diskontinuierliche Feinentschwefelung von Kohlenwasserstoffen zu verwenden. Das grindungsgemäßenVerfahren kann in der Gasa oder Flüssigphase bei Temperaturen von 50 bis 350 C, bevorzugt von 50 bis 130 C und bei Drücken von 4 bis 200 bar bevorzugt von 1 bis 50 bar, This chair time and Joseph Park Rich No. 5 (1272) and the property things and the control of the

Im weiteren kann das erfindungsgemäße. Verfahren kontinuierlich bei einer "weight hourly space way to the contract of the contract of the bekanne with Hite con whose a Zecuttyticolay, they

ोग व अनेपाल का एक है. १ में पिन्सेड देवते अपने गांच घटनार्क देवते वाक्य के भेरवारत हैं दार के अंधर होता होते पत्री

tree of von 0,05 bis 100 har, bevorzugt von 1 bis 40 har, ausgeübt werden.

Die Verfahrensbedingungen werden innerhalb obiger Grenzen in erster Linie durch die Wirtschaftlichkeit des Vertahrens testgelegt. So bestimmt z. B. die WHSV die Form der Durchbruchskurve und damit auch die Ausnutzung des Zeolithbettes bis zu der hoch tolerierbaren Durchbruchskonzentration an Schwefelver-bindungen.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erfäutert:

ov a v. Pu ⊕T gar c

Die Schwefelgehalte der Kohlenwasserstoffe wurden gaschromatographisch bestimmt, wobei ein flammenphotometrischer Detektor und eine Chromatographie-Säule vom Typ CP-Sil 5^R der Fa. Chrompak verwendet wurden.

Alle Prozentangaben bedeuten Gewichtsprozente. Dasselbe gilt für die Angaben in ppm und ppb.

rental le martin a marieba, illa edella la la talina ac-के हैं है है है जिल्लाहर हैं है महिल्ला है के वर्ष में भरतात है जिल्लाहर है है है

โป วาค เยล

೫ ಗರ್ಚಿತ್ರಕ

HOUSE FROM THE STATE OF THE STA

१९०० (१९) में अपने अवस्थान स्थार का लिए विश्व

gaunnebul lie 2

., 50 Beispiel 1

arr. Tallea.

.C 80. 7 967

500 g Natrium Zeolitti von Typ X wurden mit 750 ml einer 1 molaren ZnCl₂-Lösung versetzt, deren pH-Wert man zuvor mit konz. Salzsäure auf 5 eingestellt hatte. Die Suspension wurde 24 h bei 80 °C gerührt, der Zeolith auschließend bei 100 °C gewocknet und bei 300°C thermisch nachbehandelt. Or Zn-Gehalt

n-Butan mit einem Ausgangsgehalt von 60 ppb Schwefel in Form von Dimethyldisulfid wurde für 48 h köntinuierlich bei einer WHSV von 6.75 hat und einer Temperatur von 100 C bei einem Drück von 20 bar

13835

対象では利して **6**3 EP 0 354 316 A1

多次的 编辑的设备的对数。1. 2 为1. 250m

an dem oben beschriebenen Zn-Zeolithen bis auf einen Restgehalt von < 5 ppb S entschwefelt.

Beispiel 2

n-Butan, verunreinigt mit 150 ppb S in Form von Dimethyldisulfid, wurde kontinuierlich mit einer WHSV von 4 h⁻¹ vier Tage lang bei einer Temperatur von 120 C und einem Druck von 50 bar über einen Kupfer-Zeolithen von Typ Y mit einem Cu-Gehalt von 4,5 % geleitet, der analog Beispiel 1 hergestellt worden war. Auch nach 4 Tagen lag der Schwefelgehalt des n-Butans noch unter der Nachweisgrenze von 5 ppb S.

om coeft, themas him the emplicamental numbers on the biffure contact yields fill by great fill by the A

Ju den bei kungen iba Sa

A SECRET SETTURE CONTRACTOR OF THE SECRET

Charles the second

According to the contract of the mean sent of the contract of Der Versuch wurde analog Beispiel 2 bei einem Druck von 9 bar durchgeführt. Auch in diesem Fall wurde n-Butan bis auf einem Schwefelgehalt von < 5 ppb S entschwefelt.

rom Beispiel 4. Beispiel 4.

Ein Kupfer-Zeolith von Typ X mit einem Cu-Gehalt von 5,1 %, hergestellt analog Beispiel 1, wurde unter den in Beispiel 2 genannten Bedingungen getestet. Das n-Butan konnte auch in diesem Fall bis auf einen Schwefel-Gehalt von < 5 ppb S entschwefelt werden.

น ครามาครา (มี.) ... สาราเดอมทำระบบ รวม สมาชุญคู่ที่ไว้ก**ก**่ 2 กับมีข**ระบบก**คราม คืา ครับ (... พ.เ<u>.้า)</u>

25 Beispiel 5

n-Butan mit einem Dimethyldisulfidgehalt, gerechnet als 2 ppm S, wurde bei einer WHSV von 3,75 h-1 einer Temperatur von 120 °C und einem Druck von 30 bar 2 Tage kontinuierlich an einem Kupfer-Zeolithen vom Typ X mit einem Cu-Gehalt von 10 %, hergestellt analog Beispiel 1, bis auf einen Restgehalt von 20 30 ppb S entschwefelt.

Mit 500 ppb S in Form yon Methyl-2-butylsulfid verunreinigtes q-Butan wurde mit einer WHSV von 1,5 h-1, bein einer Temperatur von 60 C und einem Druck von 20 bar über einen Zeolithen vom Typ X, hergestellt analog Beispiel 1, geleitet, der 6 % Zn und 4 % Cu enthielt. Nach einer Laufzeit von 48 h wurde eine Entschwefelung bis auf 43 ppb S erreicht.

general tight by artal de there of the Oracian Fire wise. No. 17 (1912), 1 3-4

Beispiel 7 / Y dv T mov to austillamunous na date k oo sidon mana ma beledik ilo et esilatik

cni

45

Analog zu Beispiel 6 wurde ein Gemisch von C20-Olefinen (Buten-Pentamere) entschwefelt. Der Restgehalt an Schwefel betrug 32 ppb S.

Beispiel 8

THE STATE OF MANY MANY ASSESSMENT OF THE STATE OF Ein Zeolith vom Typ X, hergestellt analog Beispiel 1, mit einem Ag-Gehalt von 10 % und einem Cu-Gehalt von 2 % wurde bei einer WHSV von 1,5 h⁻¹, einer Temperatur von 130 °C und einem Druck von 5 bar zur Entschwefelung von n-Butan mit einem Schwefelgehalt von 2 ppm S in Form von Methyl-1butylsulfid (50 %) und Methyl-2-butylsulfid (50 %) eingesetzt. Nach einer Laufzeit von 36 Stunden betrug der Schwefelgehalt des n-Butans nur noch 27 ppb S.

ng 1957 how the legion is mers of not in the real more described. In the common this court is the Beispiel 9.

Die Entschwefelung von n-Butan, das 150 ppb S in Form von Dimethyltrisulfid enthielt, wurde analog

rapport & Si provide tet memo bin X by include the Caregorith in a little to

7萬日711日11日 20日日

Beispiel 2 durchgeführt. Es konnte ein Restschwefelgehalt von < 5 ppb S, d. h. unterhalb der Nachweisgrenze, erzielt werden. Para testa intermediation diagram a Alaba

Beispiel 10

Ein Propen/Propan-Gemisch, bestehend aus ca. 75 % Propen und ca. 25 % Propan, das 646 ppb S in Form von Dimethyldisulfid und Dimethyltrisulfid enthält (Gaschromatogramm siehe Abb. 1), wurde mit einem Palladium-Hydrierkatalysator bei einer Temperatur von 20 C und einem Druck von 15 bar in Kontakt gebracht.

Hierbei wurden die beiden obengenannten Schwefelverbindungen in eine Vielzahl neuer schwefelhaltiger Verbindungen mit Methyl-propylsulfid als Hauptkomponente umgewandelt (Gaschromatogramm siehe Abb.

Dieses Reaktionsgemisch entschwefelte man 36 h lang an einem Zeolithen vom Typ-X mit einem Gehalt von 10 % Ag und 2 % Cu, hergestellt analog Beispiel 1, bei einer Temperatur von 110 °C, einem Druck von 10 bar und einer WHSV von 20 h-1. Das so erhaltene Propen/Propan-Gemisch enthielt nur noch einen Restschwefelgehalt von < 5 ppb S (Gaschromatogramm siehe Abb. 3).

Zu den Abbildungen 1 bis 3:

In den Abbildungen 1 bis 3 sind die Ergebnisse der gaschromatographischen Analysen wiedergegeben. Es ist jeweils die Peak-Intensität in Abhängigkeit von der Retentionszeit aufgetragen.

Abb.: 1 Gaschromatogramm des Propen/Propan-Ausgangsgemisches

Abb. 2 Gaschrömatögramm des Propen Propan-Gemisches nach Kontakt mit dem Hydrierkatalysator Abb.: 3 Gaschromatogramm des entschwefellen Propen/Propan-Gemisches Die einzelnen Peaks in den Gaschromatogrammen wurden wie folgt identifiziert: Strip o o

हे राह्यक अ

- 1 Propen/Propan
- 2 Dimethyldisulfid
- 3 Dimethyltrisulfid
- 4 Methyl-propylsulfid
- pillusiyed que subsert Office, via selfica shala, de schoeli disviende and Selfician and subsert office selfication of the selfician sel

Vergleichsbeispiele

25

Vergleichsbeispiel 1 gemäß Shcherbina et al., Obshch. Prikl. Khim., No. 5 (1972), 113 - 114

Beispiel 2 wurde an einem nichtausgetauschten Nathum-Zeolithen vom Typ X wiederholt: Nach vier Tagen fand man nach dem Zeolithbett die gleichen Schwefelgehalte wie im Zulauf, und zwar ca. 150 ppb S.

ವರ್ಷವರ್ಗಳ ೧೦೮೮ ೧೯೩೩ ರ ಪ್ರಗಡಕರ್ಗಳಿಗೆ ಉತ್ತೇವ ಕ

公约2、12.2 Per 12、2016年16年16年16日

Vergleichsbeispiel 2 gemäß Shcherbina et al., Obshch. Prikl. Khim., No. 5 (1972), 113 - 114

Beispiel 6 wurde an einem nichtausgetauschten Natrium-Zeolithen vom Typ X wiederholt: Wie im Vergleichsbeispiel 1 fand man auch hier einen vollständigen Durchbruch von Methyl-2-butylsulfid, und zwar 45 in einer Konzentration von ca. 500 ppb, ger. als S. Rengal Land Str. Hed lehr Hotel had a page St.

Vergleichsbeispiel 3 gemäß JP 59/160 584

Beispiel 2 wurde an Aktivkohle als Entschwefelungsmedium mit einem Kupfer-II-oxid-Gehalt von 5,5 % ewiederholf: Nach dem Entsenwefelungsversuch enthielt das n-Butan noch ca. 85 ppb S. The to the Constitution of the measurement of the transfer of

ට මුණු සම්බන්ධ අතුර ද ද අතුර වී සහ ර**හන්වන්න**් සම්බන්ධ විශ්ය ද සම්බන්ධ සම්බන්ධ වෙන්න මේ මණ වෙන

Vergleichsbeispiel 4 gemäß DD-PS 241 196 und DD-PS 241 197 To reigh un austoffen das flansglatemeds iad

than give in the Fig. 2 minutes

Beispiel 6 wurde an einem Mangan-Zeolithen vom Typ X mit einem Gehalt von 8 % Mangan wiederholt: Das n-Butan wies nach dem Entschwefelungsversuch den hohen Restgehalt von 350 ppb S in Form von Methyl-2-butylsulfid auf.

1点图制 新自己人名

Ansprüche

10

25

30

35

45

1. Verfahren zur Feinentschwefelung von Kohlenwasserstoffen, die Sulfide, Disulfide, Trisulfide oder Tetrasulfide oder deren Mischungen enthalten, dadurch gekennzeichnet,

daß man diese Kohlenwasserstoffe mit Zeolithen, die Kupfer, Silber oder Zink oder deren Mischungen enthalten, in Kontakt bringt.

the first statement of the face.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,

daß der Gehalt des Zeolithen an Kupfer, Silber oder Zink jeweils mindestens 2 Gew.-% beträgt.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet,

daß man die Kohlenwasserstoffe bei Temperaturen von 50 bis 350 °C feinentschwefelt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet.

daß man die Kohlenwasserstoffe bei Drücken von 1 bis 200 bar feinentschwefelt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,

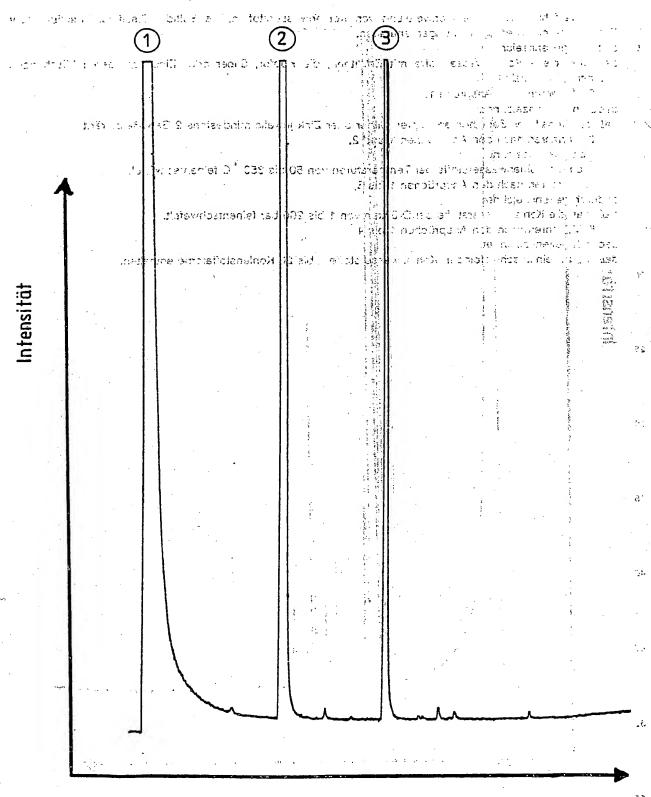
daß die zu feinentschwefelnden Kohlenwasserstoffe 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten.

55

1.45 milion

Abbildung 1

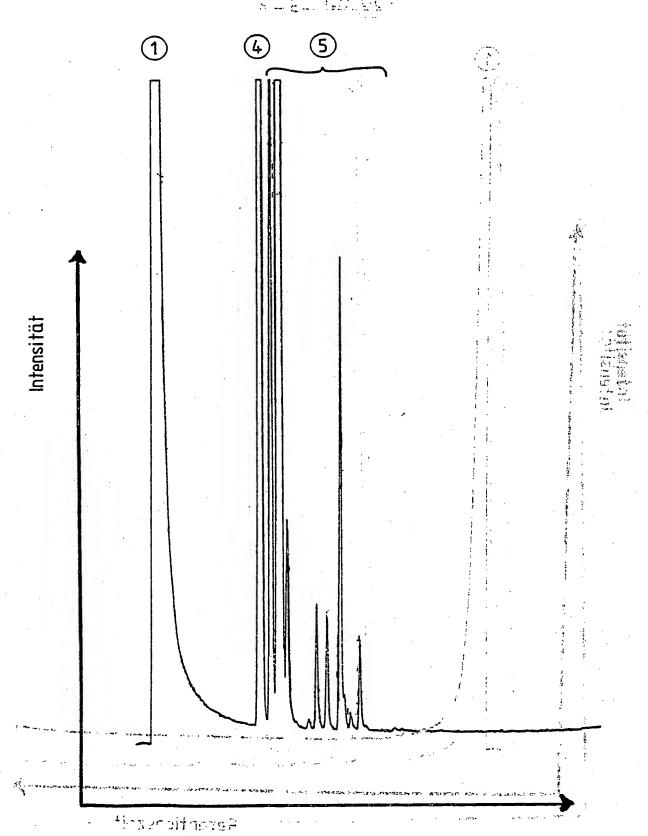
0.Z. 4336



Retentionszeit

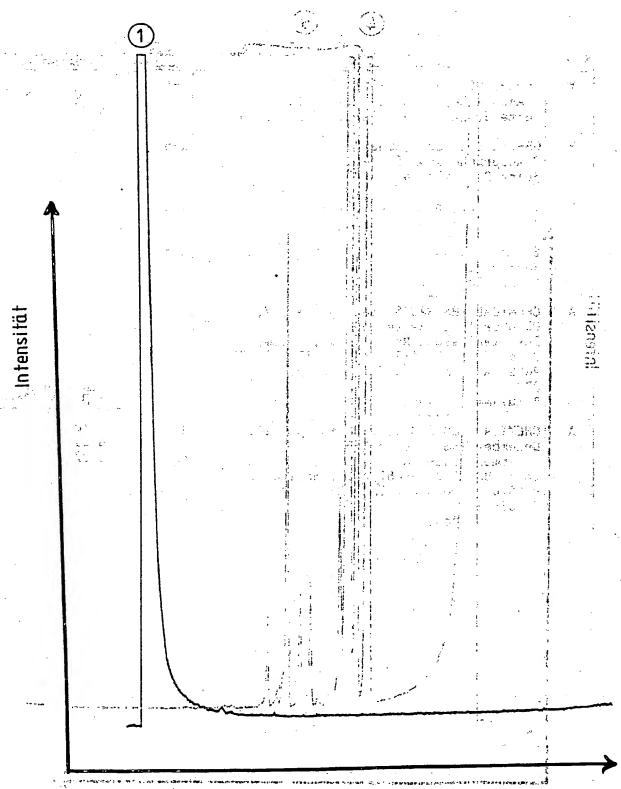
Abbildung 2

8 8 1 1 2 C



Retentionszeit

<u>Abbildung</u>



Retentionszeit

ำ ระยาวหวายว่ายไ

.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

ार करोड अपूर्ण १९७७ मा**EP 89°11 0336**-

		E DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokumer der maßgeblich	its mit Angabe, soweit erforderlich, en Teile	Anspruch	KLASSIFIKATION D ANMELDUNG (Int. C	ER 3.5) 😩
Y	EP-A-0 056 197 (EXX * Ansprüche; Seite 2 Seite 6, Zeile 33 =		1-5 5.2108	C 10 G 25/0	13
Y	GB-A-1 168 822 (HOV * Ansprüche 1-4; Se Seite 2, Zeile 14 *		1-5		***
Y	US-A-4 188 285 (MIC * Ansprüche 1-6-*		1-2		
A	ER-A-0.064 664 (COI RAFFINAGE) * Ansprüche 1-7 *	PAGNIE FRANCAISE DE	1-5	Salatina of La Afric	esta in the
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Oktober 1981, Seite	159,	1	ي ٥	
5월 (3일) 《	Zusammenfassung Nr. Ohio, US; & SU-A-32 PHYSICAL-ORGANIC CH 07-05-1981	7 532 (INSTITUTE OF	MARS DO SOLO	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int	;
	Zusammenfassung *CHEMICAL ABSTRACTS,	Donal OF Mon 24	1	C 10 G	
A	Dezember 1981, Sejt Zusammenfassung Nr. Ohio, US; & SU-A-85 PHYSICAL-ORGANIC CH	e 155, -206517u, Columbus, 1007 7 230 (INSTITUT OF EMISTRY etc.)	anniya yac	e parcerane and analysis and address and analysis and an analy	ينساه دنده
	* Zusammenfassung *	narbud gaudspops-raib aug Tiele Ner d	1	1	
•	***	e nin Sk. I. Stretched with	a maint	ន io. service couse ofvices ma to verice of other, story to	870 ខ្លាំ ខ្លាំងពី វារាក្រី
		a minii 10 to tee ete. 10 ti et e seit vaig so	to a dediction of a stell rout about 2000 a.s.	T Kerner Tree tal Abiruti se a met a Logi i met a Brand more digenta	7 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
	·	্ প্ৰতি জালি কোনো কো প্ৰতি চাৰ্চি ১৮৫ ১৯ চিন্দি দ্বাস	a in man h	tadito per il mai faccio el recibi terrari la lacabin controli estre large il dicisi for o el cussi	r & line of the second
Der v	orliegende Recherchenbericht wur	de für alle Patentansprüche erstellt			200
D	Recherchesort EN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 26–10–1989	MIC	Profer HIELS P.	
X:vo Y:vo	KATEGORIE DER GENANNTEN I n besonderer Bedeutung allein betrach n besonderer Bedeutung in Verbindun deren Veröffentlichung derselben Kate chnologischer Hintergrund	tet E: älteres Patento nach dem Ann g mit einer D: in der Anmeld	lokument, das jedo neldedatum veröffe ung angeführtes D	entlicht worden ist Ookument	2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

rnational Application No mation on patient famility members APCT/US 01/23190

Patient document 2	Patent document 2 Publication			Patent family Publication		
AT						1
SR 8963639 A 13-03-1990	EP 0354316	Α	14-02-1990			
SAC S30439 A 13-07-12-1993 CS 8904078 A3 13-05-1992 CS 8904078 A3 13-05-1992 CS 8904078 A3 13-05-1992 CS 8904078 A3 13-05-1992 CS 2807064 T3 16-07-1996 CS 2087064 T3 16-07-1990 CS 2087064 T3 16-08-1993 CS 1834898 A3 15-08-1993 CS 1834898 A3 15-08-1993 CS 1834898 A3 15-08-1993 CS 146039 A0 8-09-1992 CS 2087064 A 25-04-1990 CS 2087064 A 2087074 A 20	and the second contract of the second		Med			
CS	i toda kazar i ja gular i masasa ki dan pros liri si sini si s		. 1157			
DD 284040 A5 31-10-1990			Therat		. 1324974 A1	
DE 158909668 D1 05-06-1996 EP 0354316 A1 14-02-1990 ES 2087064 T3 16-07-1996 FI 893485 A, B, 24-01-1990 JP 2073887 A 13-03-1990 JP 2656981 B2 24-09-1997 NO 893004 A, B, 24-01-1990 RU 2021327 C1 15-10-1994 SU 1834898 A3 15-08-1993 SU 1839675 A3 30-12-1993 SU 1839675 A3 30-12-1993 US 5146039 A 08-09-1992 ZA 8905561 A 25-04-1990 US 3211644 A 12-10-1965 CH 409897 A 31-03-1966 DE 1260060 B GB 902661 A 09-08-1962 NL 126665 C NL 262414 A EP 0056197 A 21-07-1982 US 4358297 A 09-11-1982 AU 553900 B2 31-07-1986 AU 7907081 A 08-07-1982 CA 1172178 A1 07-08-1984 DE 3169218 D1 11-04-1985 EP 0056197 A1 21-07-1982 JP 1047216 B 12-10-1989 JP 1560294 C 31-05-1990 JP 57135029 A 20-08-1982 WO 0024695 A 04-05-2000 US 6215037 B1 10-02-2001 AU 6507399 A 15-05-2000 EP 1124778 A1 22-08-2001 WO 0024695 A 12-08-1965 NONE US 3189658 A 15-06-1965 NONE US 3243471 A 29-03-1966 NONE			31 C1			13-05-1992
DE 158909668 D1 05-06-1996 EP 0354316 A1 14-02-1990 ES 2087064 T3 16-07-1996 FI 893485 A, B, 24-01-1990 JP 2073887 A 13-03-1990 JP 2656981 B2 24-09-1997 NO 893004 A, B, 24-01-1990 RU 2021327 C1 15-10-1994 SU 1834898 A3 15-08-1993 SU 1839675 A3 30-12-1993 SU 1839675 A3 30-12-1993 US 5146039 A 08-09-1992 ZA 8905561 A 25-04-1990 US 3211644 A 12-10-1965 CH 409897 A 31-03-1966 DE 1260060 B GB 902661 A 09-08-1962 NL 126665 C NL 262414 A EP 0056197 A 21-07-1982 US 4358297 A 09-11-1982 AU 553900 B2 31-07-1986 AU 7907081 A 08-07-1982 CA 1172178 A1 07-08-1984 DE 3169218 D1 11-04-1985 EP 0056197 A1 21-07-1982 JP 1047216 B 12-10-1989 JP 1560294 C 31-05-1990 JP 57135029 A 20-08-1982 WO 0024695 A 04-05-2000 US 6215037 B1 10-02-2001 AU 6507399 A 15-05-2000 EP 1124778 A1 22-08-2001 WO 0024695 A 12-08-1965 NONE US 3189658 A 15-06-1965 NONE US 3243471 A 29-03-1966 NONE	THE PART OF STATE OF THE ORIGINATION OF THE		546.1	DD .	284040 A5	31-10-1990
FP	•		390s'			
ES 2087064 T3 16-07-1996 FI 893485 A, B, 24-01-1990 JP 2073887 A 13-03-1990 JP 2656981 B2 24-09-1997 NO 893004 A, B, 24-01-1990 RU 2021327 C1 15-10-1994 SU 1834898 A3 15-08-1993 SU 1839675 A3 30-12-1993 SU 1839675 A3 30-12-1993 CA 8905561 A 25-04-1990 US 3211644 A 12-10-1965 CH 409897 A 31-03-1966 DE 1260060 B GB 902661 A 09-08-1962 NL 126665 C NL 126665 C NL 126665 C NL 262414 A EP 0056197 A 21-07-1982 US 4358297 A 09-11-1982 AU 7907081 A 08-07-1982 CA 1172178 A1 07-08-1984 DE 3169218 D1 11-04-1985 EP 0056197 A1 21-07-1982 JP 1047216 B 12-10-1989 JP 1560294 C 31-05-1990 JP 57135029 A 20-08-1982 WO 0024695 A 04-05-2000 US 6215037 B1 10-04-2001 AU 6507399 A 15-05-2000 EP 1124778 A1 22-08-2001 US 2606938 A 12-08-1952 NONE US 3189658 A 15-06-1965 NONE	10 July 10 Dec 10 July					
FI 893485 A , B, 24-01-1990 JP 2073887 A 13-03-1990 JP 2656981 B2 24-09-1997 NO 893004 A , B, 24-01-1990 RU 2021327 C1 15-10-1994 SU 1834898 A3 15-08-1993 SU 1839675 A3 30-12-1993 US 5146039 A 08-09-1992 ZA 8905561 A 25-04-1990 US 3211644 A 12-10-1965 CH 409897 A 31-03-1966 DE 1260060 B GB 902661 A 09-08-1962 NL 126665 C NL 262414 A EP 0056197 A 21-07-1982 US 4358297 A 09-11-1982 AU 7907081 A 08-07-1982 CA 1172178 A1 07-08-1984 DE 3169218 D1 11-04-1985 EP 0056197 A1 21-07-1982 JP 1047216 B 12-10-1989 JP 1560294 C 31-05-1990 JP 57135029 A 20-08-1982 WO 0024695 A 04-05-2000 US 6215037 B1 10-04-2001 AU 6507399 A 15-05-2000 EP 1124778 A1 02-08-1982 US 2606938 A 12-08-1952 NONE US 3189658 A 15-06-1965 NONE						
US 3211644 A 12-10-1965 CH 409897 A 31-03-1990 US 3211644 A 21-07-1982 US 4358297 A 09-08-1962 NL 262414 A A 12-07-1982 US 4358297 A 09-11-1982 AU 7907081 A 08-07-1982 CA 117278 A1 07-08-1982 DF 15-07-1982 US 3169218 D1 11-04-1985 EP 0056197 A 04-05-2000 US 6215037 B1 10-04-2001 AU 6507399 A 15-05-2000 US 2606938 A 12-08-1952 NONE US 3243471 A 29-03-1966 NONE						
US 3211644 A 12-10-1965 CH 409897 A 31-03-1966 DE 1260060 B GB 902661 A 09-08-1962 NL 126665 C NL 262414 A EP 0056197 A 21-07-1982 US 4358297 A 09-11-1982 AU 7907081 A 08-07-1982 CA 1172178 A1 07-08-1984 DE 3169218 D1 11-04-1985 EP 0056197 A1 21-07-1982 JP 1047216 B 12-10-1989 JP 1560294 C 31-05-1990 JP 57135029 A 20-08-1982 WO 0024695 A1 04-05-2000 US 2606938 A 12-08-1952 NONE US 3243471 A 29-03-1966 NONE						
NO 893004 A , B, 24-01-1990 RU 2021327 C1 15-10-1994 SU 1834898 A3 15-08-1993 SU 1834898 A3 15-08-1993 US 5146039 A 08-09-1992 ZA 8905561 A 25-04-1990 DE 1260060 B GB 902661 A 09-08-1962 NL 126665 C NL 262414 A 09-08-1962 PO 056197 A 21-07-1982 US 4358297 A 09-11-1982 AU 7907081 A 08-07-1982 CA 1172178 A1 07-08-1984 DE 3169218 D1 11-04-1985 EP 0056197 A1 21-07-1982 JP 1047216 B 12-10-1989 JP 1560294 C 31-05-1990 JP 57135029 A 20-08-1982 PO 124778 A1 02-08-1982 PO 12478 A1 02-08-2001 PO 12478 A1 02-08						
RU 2021327 C1 15-10-1994 SU 1834898 A3 15-08-1993 SU 1839675 A3 30-12-1993 US 5146039 A 08-09-1992 ZA 8905561 A 25-04-1990 US 3211644 A 12-10-1965 CH 409897 A 31-03-1966 DE 1260060 B GB 902661 A 09-08-1962 NL 126665 C NL 262414 A EP 0056197 A 21-07-1982 US 4358297 A 09-11-1982 AU 7907081 A 08-07-1982 CA 1172178 A1 07-08-1984 DE 3169218 D1 11-04-1985 EP 0056197 A1 21-07-1982 US 3189218 D1 11-04-1985 EP 0056197 A1 21-07-1982 UP 1047216 B 12-10-1989 UP 57135029 A 20-08-1982 WO 0024695 A 04-05-2000 US 2606938 A 12-08-1952 NONE US 3189658 A 15-06-1965 NONE US 3243471 A 29-03-1966 NONE		-				
SU 1834898 A3 15-08-1993 SU 1839675 A3 30-12-1993 US 5146039 A 08-09-1992 ZA 8905561 A 25-04-1990 US 3211644 A 12-10-1965 CH 409897 A 31-03-1966 DE 1260060 B GB 902661 A 09-08-1962 NL 126665 C NL 262414 A			* .	NO	893004 A ,B,	24-01-1990
SU 1839675 A3 30-12-1993 US 5146039 A 25-04-1990 ZA 8905561 A 25-04-1990 ZA				RU	2021327 C1	15-10-1994
SU 1839675 A3 30-12-1993 US 5146039 A 25-04-1990 ZA 8905561 A 25-04-1990 ZA 25-04-1990				SU	1834898 A3	15-08-1993
US 3211644 A 12-10-1965 CH 409897 A 31-03,-1966 DE 1260060 B GB 902661 A 09-08-1962 NL 126665 C NL 262414 A EP 0056197 A 21-07-1982 US 4358297 A 09-11-1982 AU 553900 B2 31-07-1986 AU 7907081 A 08-07-1982 CA 1172178 A1 07-08-1984 DE 3169218 D1 11-04-1985 EP 0056197 A1 21-07-1982 JP 1047216 B 12-10-1989 JP 1560294 C 31-05-1990 JP 57135029 A 20-08-1982 WO 0024695 A 04-05-2000 US 6215037 B1 10-04-2001 AU 6507399 A 15-05-2000 EP 1124778 A1 22-08-2001 WO 0024695 A1 04-05-2000 US 2606938 A 12-08-1952 NONE US 3189658 A 15-06-1965 NONE						
US 3211644 A 12-10-1965 CH 409897 A 31-03-1966 DE 1260060 B GB 902661 A 09-08-1962 NL 126665 C NL 262414 A		.'				
US 3211644 A 12-10-1965 CH 409897 A 31-03-1966 DE 1260060 B GB 902661 A 09-08-1962 NL 126665 C NL 262414 A EP 0056197 A 21-07-1982 US 4358297 A 09-11-1982 AU 7907081 A 08-07-1982 CA 1172178 A1 07-08-1984 DE 3169218 D1 11-04-1985 EP 0056197 A1 21-07-1982 JP 1047216 B 12-10-1989 JP 1560294 C 31-05-1990 JP 57135029 A 20-08-1982 WO 0024695 A 04-05-2000 US 6215037 B1 10-04-2001 AU 6507399 A 15-05-2000 EP 1124778 A1 22-08-2001 WO 0024695 A1 04-05-2000 US 2606938 A 12-08-1952 NONE US 3189658 A 15-06-1965 NONE						
DE 1260060 B GB 902661 A NL 126665 C NL 262414 A EP 0056197 A 21-07-1982 US 4358297 A AU 553900 B2 31-07-1986 AU 7907081 A 08-07-1982 CA 1172178 A1 07-08-1984 DE 3169218 D1 11-04-1985 EP 0056197 A1 21-07-1982 JP 1047216 B 12-10-1989 JP 1560294 C 31-05-1990 JP 57135029 A 20-08-1982 WO 0024695 A 04-05-2000 US 6215037 B1 10-04-2001 AU 6507399 A 15-05-2000 EP 1124778 A1 22-08-2001 WO 0024695 A1 04-05-2000 US 2606938 A 12-08-1952 NONE US 3189658 A 15-06-1965 NONE						25 04 1550
DE 1260060 B GB 902661 A 09-08-1962 NL 126665 C NL 126665 C NL 262414 A EP 0056197 A 21-07-1982 US 4358297 A 09-11-1982 AU 553900 B2 31-07-1986 AU 7907081 A 08-07-1982 CA 1172178 A1 07-08-1984 DE 3169218 D1 11-04-1985 EP 0056197 A1 21-07-1982 JP 1047216 B 12-10-1989 JP 1560294 C 31-05-1990 JP 57135029 A 20-08-1982 WO 0024695 A 04-05-2000 US 6215037 B1 10-04-2001 AU 6507399 A 15-05-2000 EP 1124778 A1 22-08-2001 WO 0024695 A1 04-05-2000 US 2606938 A 12-08-1952 NONE US 3189658 A 15-06-1965 NONE	IIS 3211644	٨	12_10_1065	СП	//0807 A	31-03-1066
GB	03 3211044 ,	^	12-10-1905			31-05-1900
NL 126665 C NL 262414 A	· *					00 00 1000
NL 262414 A EP 0056197 A 21-07-1982 US 4358297 A 09-11-1982						09-08-1962
EP 0056197 A 21-07-1982 US 4358297 A 09-11-1982						· ·
WO 0024695 A 04-05-2000 US 6215037 B1 10-04-2001 AU 6507399 A 15-05-2000 EP 1124778 A1 04-05-2000 US 2606938 A 12-08-1952 NONE US 3189658 A 15-06-1965 NONE AU 7907081 A 08-07-1982 31-07-1982 CA 1172178 A1 07-08-1984 DE 3169218 D1 11-04-1985 EP 0056197 A1 21-07-1982 JP 1047216 B 12-10-1989 JP 1560294 C 31-05-1990 JP 57135029 A 20-08-1982 WO 0024695 A 10-04-2001 AU 6507399 A 15-05-2000 EP 1124778 A1 22-08-2001 WO 0024695 A1 04-05-2000				NL 	262414 A	
AU 7907081 A 08-07-1982 CA 1172178 A1 07-08-1984 DE 3169218 D1 11-04-1985 EP 0056197 A1 21-07-1982 JP 1047216 B 12-10-1989 JP 1560294 C 31-05-1990 JP 57135029 A 20-08-1982 WO 0024695 A 04-05-2000 US 6215037 B1 10-04-2001 AU 6507399 A 15-05-2000 EP 1124778 A1 22-08-2001 WO 0024695 A1 04-05-2000 US 2606938 A 12-08-1952 NONE US 3189658 A 15-06-1965 NONE US 3243471 A 29-03-1966 NONE	EP 0056197	Α	21-07-1982			
CA 1172178 A1 07-08-1984 DE 3169218 D1 11-04-1985 EP 0056197 A1 21-07-1982 JP 1047216 B 12-10-1989 JP 1560294 C 31-05-1990 JP 57135029 A 20-08-1982 WO 0024695 A 04-05-2000 US 6215037 B1 10-04-2001 AU 6507399 A 15-05-2000 EP 1124778 A1 22-08-2001 WO 0024695 A1 04-05-2000 US 2606938 A 12-08-1952 NONE US 3189658 A 15-06-1965 NONE US 3243471 A 29-03-1966 NONE				AU	553900 B2	31-07-1986
DE 3169218 D1 11-04-1985 EP 0056197 A1 21-07-1982 JP 1047216 B 12-10-1989 JP 1560294 C 31-05-1990 JP 57135029 A 20-08-1982				ΑÜ	7907081 A	08-07-1982
DE 3169218 D1 11-04-1985 EP 0056197 A1 21-07-1982 JP 1047216 B 12-10-1989 JP 1560294 C 31-05-1990 JP 57135029 A 20-08-1982	•			CA	1172178 A1	07-08-1984
## P						
US 3243471 JP 1047216 B 12-10-1989 JP 1560294 C 31-05-1990 JP 57135029 A 20-08-1982 WO 0024695 A 04-05-2000 US 6215037 B1 10-04-2001 AU 6507399 A 15-05-2000 EP 1124778 A1 22-08-2001 WO 0024695 A1 04-05-2000 US 2606938 A 12-08-1952 NONE US 3189658 A 15-06-1965 NONE US 3243471 US 3243471 US 29-03-1966 NONE						
US 3189658 JP 1560294 C 31-05-1990 20-08-1982 WO 0024695 A 04-05-2000 US 6215037 B1 10-04-2001 AU 6507399 A 15-05-2000 EP 1124778 A1 22-08-2001 WO 0024695 A1 04-05-2000 US 2606938 A 12-08-1952 NONE US 3189658 A 15-06-1965 NONE US 3243471 A 29-03-1966 NONE						•
US 3189658 JP 57135029 A 20-08-1982 WO 0024695 A 04-05-2000 US 6215037 B1 10-04-2001 AU 6507399 A 15-05-2000 EP 1124778 A1 22-08-2001 WO 0024695 A1 04-05-2000 US 2606938 A 12-08-1952 NONE US 3189658 A 15-06-1965 NONE US 3243471 A 29-03-1966 NONE		•				
WO 0024695 A 04-05-2000 US 6215037 B1 10-04-2001 AU 6507399 A 15-05-2000 EP 1124778 A1 22-08-2001 WO 0024695 A1 04-05-2000 US 2606938 A 12-08-1952 NONE US 3189658 A 15-06-1965 NONE US 3243471 A 29-03-1966 NONE						
AU 6507399 A 15-05-2000 EP 1124778 A1 22-08-2001 W0 0024695 A1 04-05-2000 US 2606938 A 12-08-1952 NONE US 3189658 A 15-06-1965 NONE US 3243471 A 29-03-1966 NONE		·		UF 	5/135029 A	20-00-1902
AU 6507399 A 15-05-2000 EP 1124778 A1 22-08-2001 W0 0024695 A1 04-05-2000 US 2606938 A 12-08-1952 NONE US 3189658 A 15-06-1965 NONE US 3243471 A 29-03-1966 NONE	WO 0024695	. Д	04-05-2000	IIS .	6215037 R1	10-04-2001
EP W0 1124778 A1 04-05-2000 US 2606938 A 12-08-1952 NONE US 3189658 A 15-06-1965 NONE US 3243471 A 29-03-1966 NONE			04 05 E000			
W0 0024695 A1 04-05-2000 US 2606938 A 12-08-1952 NONE US 3189658 A 15-06-1965 NONE US 3243471 A 29-03-1966 NONE						
US 2606938 A 12-08-1952 NONE US 3189658 A 15-06-1965 NONE US 3243471 A 29-03-1966 NONE						
US 3189658 A 15-06-1965 NONE US 3243471 A 29-03-1966 NONE						V4~V3~ZVVV
US 3243471 A 29-03-1966 NONE	US 2606938	Α	12-08-1952	NONE	·	
	US 3189658	Α	15-06-1965	NONE		
	US 3243471	Α	29-03-1966	NONE		***************************************
	• .		-			

10 Sti

THIS PAGE BLANK (USPTO)